

WPI / Thomson

AN - 2003-673455 [64]
 AP - JP20010111016 20010410
 CPV - TET.T
 DC - A35 A81 A95 F06 G03
 DCR - [1] 129411 DIS, 135176 DIS, 2053 DIS, 34 DIS, 368 DIS, 803 DIS
 DW - 200364
 IC - C09J201/00, B29D30/40, C09J121/02, C09J133/02, C09J163/00, C09J175/04,
 D06M101/32, D06M13/395, D06M15/263, D06M15/41, D06M15/55, D06M15/693
 IN - TOKI T, WATANABE H
 LNKA- 2003-183855
 MC - A04-F04A A05-A01E3 A05-E01B2 A08-D04A A12-S05M F01-H06B G03-B02E2
 PA - (TEIJ) TEIJIN LTD
 PN - JP2002309220 A 20021023 DW200364
 PR - JP20010111016 20010410
 XIC - C09J-201/00, B29D-030/40, C09J-121/02, C09J-133/02, C09J-163/00,
 C09J-175/04, D06M-101/32, D06M-013/395, D06M-015/263, D06M-015/41,
 D06M-015/55, D06M-015/693, B29D-030/38, C09J-121/00, D06M-013/00,
 D06M-015/21, D06M-015/37
 AB - NOVELTY :
 The viscosity of process solution containing thickener is 0.5-5 mPa.s.
 The viscosity of process solution containing thickener with
 concentration of 20 times that of initial thickener concentration is
 60-800 mPa.s.
 - DETAILED DESCRIPTION :
 An INDEPENDENT CLAIM is included for processing fiber material. After
 processing the fiber using process liquid, the fiber is further
 processed with adhesive agent having resorcinol-formalin-latex as main
 component.
 - USE :
 For attaching rubber and fiber.
 - ADVANTAGE :
 The process liquid has high dispersion stability and adheres uniformly
 the rubber and fiber. The amount of adhesive agent in the process
 liquid is reduced.
 - TEXTILES AND PAPER :
 Preferred Fiber: The fiber of the fiber material is polyester fiber.
 The adhesive agent contains rubber latex or polyepoxide compound
 and/or blocked isocyanate compound. The thickener is polyacrylic acid.
 - EXAMPLE :
 DL-100 (RTM: sodium polyacrylate) (in parts) (0.2) was dissolved in
 water (19.8). HN69 (40% epsilon-caprolactam blocked diphenyl methane
 diisocyanate dispersion) was added to the above solution to form a
 spare component liquid containing sodium polyacrylate (0.2 weight%)
 and epsilon-caprolactam blocked diphenyl methane diisocyanate (32
 wt.%). EX611 (RTM: sorbitol polyglycidyl ether) (3 g) was dissolved in
 water (403 g). Vinyl pyridine-styrene-butadiene terpolymer rubber
 latex (61.7 g), di-2-ethyl hexyl phthalate (35), polyvinyl chloride
 latex (29.6 g) and epsilon-caprolactam blocked diphenyl methane
 diisocyanate dispersion (31.3 g) were compounded. The obtained liquid
 was mixed with spare compounded liquid to form a process liquid. The
 density of sodium acrylate was 0.01 weight% and had viscosity of 1.2

mPa.s. The viscosity of process liquid with sodium polyacrylate concentration of 20 times was 480 mPa.s. The process liquid had higher dispersion stability and was hard to generate deposit. The process liquid is used for attaching cord and rubber. The adhesive power of the process liquid was 123 N/5c. The attached fiber and rubber was vulcanized. The heat-resistant peeling power was 99 N/5c. The drawing adhesive power and heat-resistant drawing adhesive power of the process liquid were 202 N/7 mm and 193 N/7 mm, respectively.

ICAI- B29D30/40; C09J121/02; C09J133/02; C09J163/00; C09J175/04; C09J201/00; D06M13/395; D06M15/263; D06M15/41; D06M15/55; D06M15/693

ICAN- D06M101/32

ICCI- B29D30/38; C09J121/00; C09J133/02; C09J163/00; C09J175/04; C09J201/00; D06M13/00; D06M15/21; D06M15/37; D06M15/693

INW - TOKI T; WATANABE H

IW - PROCESS SOLUTION ATTACH RUBBER COMPRISE THICKEN PRESET VISCOSITY INCREASE COMPOSITION

IWW - PROCESS SOLUTION ATTACH RUBBER COMPRISE THICKEN PRESET VISCOSITY INCREASE COMPOSITION

NC - 1

NPN - 1

OPD - 2001-04-10

PAW - (TEIJ) TEIJIN LTD

PD - 2002-10-23

TI - Process solution for attaching rubber and fiber, comprises thickener and has preset viscosity which increases with increase in thickener composition

A01 - [001] 018; H0124; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073

- [002] 018; ND07; K9892; ND00

- [003] 018; S9999 S1070; A999 A419; S9999 S1003

- [004] 018; A999 A033; A999 A771

- [005] 018; A999 A715 A691

A02 - [001] 018; R00851 G1149 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F32 F30 803; R00001 G1503 D01 D50 D81 F22 34; P0226 P0282 D01 D18 F30; H0022 H0011; A999 A033; A999 A782; S9999 S1025 S1014

- [002] 018; P0839 F41 D01 D63; S9999 S1070; A999 A782; A999 A419

- [003] 018; R24001 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D61 D83 F36 F35 Na 1A 135176; H0000; A999 A715 A691; A999 A782; P0088

A03 - [001] 018; P0464 D01 D22 D42 F47; A999 A033; A999 A782

- [002] 018; G0613 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D76 N-5A; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 368; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 129411; H0124; S9999 S1025 S1014; A999 A033; A999 A782; H0033 H0011; P0328; F1741

- [003] 018; R00776 G2084 D01 D23 D22 D31 D41 D50 D77 D86 F71 2053; A999 A180

- [004] 018; D01 F73 D11 D10 D19 D18 D32 D76 D50 D93; A999 A157

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309220

(P2002-309220A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002.10.23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | サーチコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|--------------|
| C 0 9 J 201/00 | | C 0 9 J 201/00 | 4 F 2 1 2 |
| B 2 9 D 30/40 | | B 2 9 D 30/40 | 4 J 0 4 0 |
| C 0 9 J 121/02 | | C 0 9 J 121/02 | 4 L 0 3 3 |
| 133/02 | | 133/02 | |
| 163/00 | | 163/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-111016 (P2001-111016)

(22) 出願日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 土岐 輝

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72) 発明者 渡邊 博佐

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74) 代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム・繊維接着用処理液およびゴム補強用繊維材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 接着剤の分散安定性が高く、接着剤付着量を少なくした場合にも良好な接着性を有するゴム・繊維接着用処理液を提供すること。

【解決手段】 本発明のゴム・繊維接着用処理液は、増粘剤を含有する接着剤処理液の粘度が0.5~5mPa・sであり、かつ該増粘剤の処理液中含有量の20倍濃度の粘度が60~800mPa・sであることを特徴とする。また本発明のゴム補強用繊維材料の処理方法は、該接着用処理液で繊維を処理した後、さらにレゾルシン・ホルマリン・ラテックス (RFL) を主成分とする接着剤で処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 増粘剤を含有する接着処理液の粘度が0.5～5mPa・sであり、かつ該増粘剤の処理液中含有量の20倍濃度の粘度が60～800mPa・sであることを特徴とするゴム・繊維接着用処理液。

【請求項2】 該接着剤が、ポリエポキシド化合物および／またはブロックダイソシアネート化合物を含有する請求項1記載のゴム・繊維接着用処理液。

【請求項3】 該接着剤がゴムラテックスを含有する請求項2記載のゴム・繊維接着用処理液。

【請求項4】 該増粘剤がポリアクリル酸である請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム・繊維接着用処理液。

【請求項5】 繊維を請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム・繊維接着用処理液で処理した後、さらにレゾルシン・ホルマリン・ラテックス(RFL)を主成分とする接着剤で処理することを特徴とするゴム補強用繊維材料の処理方法。

【請求項6】 該繊維がポリエステル繊維である請求項5記載のゴム補強用繊維材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴムと繊維との接着性を向上させるゴム・繊維接着用処理液、およびこの組成物を用いたゴム補強用繊維材料の接着処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】タイヤ、ホース、ベルト等の繊維補強ゴム複合体においては、ゴム／繊維用の接着処理液としてレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)接着剤を主成分とする処理液が、古くから知られている。そしてそのRFL接着剤を1段で処理する1浴処理法、あるいは、1段目で、エポキシ化合物またはイソシアネート化合物などを接着剤成分に含有する第一処理液であらかじめ処理し、2段目でRFL接着剤を主成分とする第二処理液で処理する2浴処理法が、広く適用されている。

【0003】例えば、ポリエステル繊維に対しての1浴処理法としては、RFL接着剤にブロックダイソシアネート化合物と芳香族ポリエポキシ化合物を添加した処理液1浴による処理法(特開平10-46475号公報)等が知られている。また、2浴処理法としては、1段目で脂肪族エポキシ化合物、ブロックダイソシアネート化合物を含む第一処理液で繊維を処理し接着性を付与した後に、2段目でRFL接着剤を第二処理液として処理する、2浴処理法(特開昭54-73994号公報)等が知られている。

【0004】ただしいずれの方法をとった場合でも、コード内部にまで接着処理液が浸透するため、接着剤組成物の繊維に対する付着量(SPU)を高くしなければ、

有効な接着剤付着量が得られず、コストが高くなるという問題があった。

【0005】この接着剤のコード内部への浸透を抑えるために接着処理液の濃度を上げた場合には、接着剤付着量が高くなるばかりか接着処理液の付着斑が発生するという問題があった。そして、処理液の付着斑が発生し接着剤組成物によって繊維コードを均一に被覆できない場合には、特にゴム中で高温に暴露された際に表面が劣化しやすいポリエステル繊維などでは、接着力が著しく低下するという問題があった。

【0006】また、接着剤付着量を減少させ均一に付着させるために処理液の接着剤濃度を下げた場合には、コード内部への浸透が増加するばかりか沈降安定性が低下し安定生産ができないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、接着剤の分散安定性が高く、接着剤付着量を少なくした場合にも良好な接着性を有するゴム・繊維接着用処理液を提供することにある。また本発明のもうひとつの目的は、良好な接着性を有するゴム繊維補強用繊維材料の処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のゴム・繊維接着用処理液は、増粘剤を含有する接着処理液の粘度が0.5～5mPa・sであり、かつ該増粘剤の処理液中含有量の20倍濃度の粘度が60～800mPa・sであることを特徴とする。さらに、該接着処理液が、ポリエポキシド化合物および／またはブロックダイソシアネート化合物を含有することが好ましい。

【0009】また、もう一つの本発明のゴム補強用繊維材料の処理方法は、繊維を前記のゴム・繊維接着用処理液で処理した後、さらにレゾルシン・ホルマリン・ラテックス(RFL)を主成分とする接着剤で処理することとを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のゴム・繊維接着用処理液は繊維に対して第一処理液として用いられるものであり、この第一処理液を付与した後にゴムに対する接着剤主成分である例えばRFL接着剤が付与される。

【0011】本発明の接着用処理液に用いる増粘剤としては、増粘剤を含有する接着剤処理液の粘度が0.5～5mPa・sであり、かつ該増粘剤の処理液中含有量の20倍濃度の粘度が60～800mPa・sであれば特に制限はない。さらに好ましくは接着剤処理液の粘度は1～3mPa・sであることが、20倍濃度の粘度は400～600mPa・sの範囲であることが好ましい。接着剤処理液の粘度が0.5mPa・s未満の場合には処理する繊維コード内に処理液が浸透しすぎ、逆に5mPa・sより大きい場合には均一に付着させることができない。また20倍濃度の粘度が60mPa・s未満で

は接着処理液の乾燥の過程で繊維コード内に処理液が浸透し、低接着剤付着量で接着力を発現させることができない。増粘剤が多すぎる場合、接着力を阻害するので、20倍濃度の粘度は高々800mPa・sで充分である。ここで処理液中含有量の20倍濃度というのは、処理液に含有される増粘剤の重量濃度の20倍濃縮液の、増粘剤を単独に含有する水溶液で測定した粘度である。

【0012】また、分子量としては $3 \times 10^3 \sim 6 \times 10^6$ が好ましく、さらには $6 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ の範囲が好ましく用いられる。分子量が小さいと、所定の粘度にするために過剰量の増粘剤を添加しなければならない傾向にあり、接着剤の凝集力が低下し、接着力が低下する傾向にある。また分子量が大きいと、接着剤中での均一分散性が低下する傾向にあり、接着性が低下する傾向にある。

【0013】接着用処理液への添加量は分子量にもよるが、好ましくは0.2wt%以下、さらに好ましくは0.0001~0.05wt%の範囲である。特に分子量6000以上の高分子量タイプでは0.02wt%以下であることがより好ましい。

【0014】より具体的に増粘剤を述べると、澱粉、アクリル酸、ならびにアクリル酸の各種塩類、アラバン、キシラン、マンナン、ガラクトン、グリコーゲン、イヌリン、キチン、ペクチン、ヘパリン、ガラクトマンナン、セルロース、ヘミセルロース、コンドロイチン、ヒアルロン酸、アルギン酸ならびにアルギン酸の各種塩類、 α 化カルボキシメチル澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、澱粉リン酸エステルナトリウム、および糖など多糖類および/または多糖類誘導体やベントナイト、スメクタイトなどが挙げられる。

【0015】中でも本発明の増粘剤としては、アニオン系が液の安定性の点から好ましい。また、アクリル酸塩類が特に好ましく用いられる。アクリル酸塩としては、ポリアクリル酸の、Na、K、Liなどのアルカリ金属塩が好ましく挙げられる。ポリアクリル酸はアクリル酸モノマーを主成分とする重合体であり、粘度、分散性、溶解性あるいは接着剤中での安定性を上げる意味から、各種アクリル酸エステル化物、ビニルモノマー化合物との共重合化合物を用いても良い。ポリアクリル酸塩は、溶解性、粘度などを調整する意味で、中和度を下げたものを用いても良い。

【0016】本発明の接着用処理液には、その処理液の粘度が0.5~5mPa・sの範囲であれば、接着性を向上させるために接着剤マトリックス成分としてポリエポキシド化合物および/またはブロックドイソシアネート化合物を含有することが好ましい。さらに加えてゴムラテックスを含有させると、被着体であるゴムとの共加硫がおり、剥離テスト時に高いゴム付きが実現されるため好ましい。

【0017】上記ポリエポキシド化合物としては、1分

子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を該化合物1kg当り2g当量以上含有する化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類とエピクロヒドリンの如きハロゲン含有エポキシド類との反応生成物、レゾルシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂等の多価フェノール類と前記ハロゲン含有エポキシド類との反応生成物、過酢酸又は過酸化水素等で不飽和化合物を酸化して得られるポリエポキシド化合物、即ち3、4-エポキシシクロヘキセンエポキシド、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ビス(3、4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル)アジベートなどを挙げることができる。これらのうち、特に多価アルコールとエピクロヒドリンとの反応生成物、即ち多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物が優れた性能を発現するので好ましい。

【0018】同じく、上記ブロックドポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加化合物であり、加熱によりブロック成分が遊離して活性なポリイソシアネート化合物を生じるものである。

【0019】ポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート、あるいはこれらポリイソシアネートと活性水素原子を2個以上有する化合物、例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等とをイソシアネート基(-NCO)とヒドロキシル基(-OH)の比が1を超えるモル比で反応させて得られる末端イソシアネート基含有のポリオールアダクトポリイソシアネート等が挙げられる。特にトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如き芳香族ポリイソシアネートが優れた性能を発現するので好ましい。

【0020】ブロックドポリイソシアネート化合物のブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、クレゾール、レゾルシノール等のフェノール類、ジフェニルアミン、キシリジン等の芳香族第2級アミン類、フタル酸イミド類、カプロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム類及び酸性亜硫酸ソーダ等がある。

【0021】上記のブロックドイソシアネート化合物のブロック解離温度は170℃以上200℃以下のものが好ましい。一般的に、ブロックドイソシアネートはブロ

ック剤が解離することにより融点が低下する。よって、低温でブロック剤が解離した場合、ディップ乾燥工程においてブロック剤が解離し、続く熱硬化過程において流動が生じ、接着剤成分がマルチフィラメント内部へ浸透する傾向にある。このため、有効に働く接着剤が減少することによる接着力が低下する傾向にあり、さらにコード内のフィラメント固定化による延伸時の応力集中により強力が低下する傾向にある。

【0022】また、同じく上記処理液に使用するゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン系ゴムラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル・ブタジエン系ゴムラテックス、クロロプレン系ゴムラテックス等があり、これらを単独または併用して使用する。なかでも、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスを単独使用または併用使用するのが好ましい。併用使用の場合には、全ラテックス重量の1/3量以上使用した場合に特に優れた性能を示す。

【0023】加えて、処理液に、塩化ビニル成分が共重合されたポリマーを併用すると、接着剤皮膜の靱性の向上が見られるため、さらに好ましい。

【0024】上記塩化ビニル成分が共重合されたポリマーは、皮膜形成温度が240℃以下、特に180℃以下が好ましい。この塩化ビニル成分が共重合されたポリマーとしては、塩化ビニルの単独もしくは各種共重合を行なった化合物であり、塩化ビニルと酢酸ビニル、塩化ビニルと塩化ビニリデン、塩化ビニルとアクリロニトリル、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合化合物、塩化ビニル、酢酸ビニル及び無水マレイン酸の三元重合体、あるいはそれらの混合物を挙げることが出来る。

【0025】上記、ポリエポキシド化合物、ブロックドイソシアネート化合物、塩化ビニル成分が共重合されたポリマーらの成分は、通常乳化液、水分散液、あるいは水溶液として接着剤処理液に配合される。乳化液または水分散液にするには、例えばその化合物を、そのままあるいは必要に応じて少量の溶媒に溶解した後、公知の乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホサキシネートナトリウム塩、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物等を用いて乳化または分散せよばよい。

【0026】本発明における接着剤処理液中の固形分を水分散物として用いる際の分散剤、即ち界面活性剤の適当な量は、接着剤処理液の全固型分に対し、0～15wt%、好ましくは10wt%以下であり、上記範囲を超えると接着性が低下する傾向にある。アルキレングリコールや水溶性シリコンなどの表面張力低下剤の添加も有効であり、これらの添加により加工時の濡れ性が向上するため、低濃度で処理した場合の性能が向上する。

【0027】本発明に用いる増粘剤は、単独で接着剤処理液に添加することも可能であるが、ブロックドイソシ

アネートなどの固体が同時に配合される場合、それらの固体の分散液中に予め添加しておくことにより、分散性が改善されるとともに、固体粒子表面に吸着された増粘剤成分の効果により、分散固体粒子がコード間に浸透していく速度が抑えられ、接着剤の繊維表面付着が促進されるため好ましい。

【0028】次に本願のもう一つの発明である、ゴム補強用繊維材料の処理方法について述べる。本発明の処理方法は、繊維を上記記載の接着剤処理液を第一処理液として処理した後、さらにレゾルシン・ホルマリン・ラテックス(RFL)を主成分とする接着剤を第二処理液として処理することを特徴とする。

【0029】本発明で用いられる繊維としては、天然繊維、半合成繊維、合成繊維のいずれにも適用されるが、特に合成繊維に好ましく適用される。合成繊維としては、ポリエチレンテレフタレート繊維に代表されるポリエステル繊維、ナイロン6繊維やナイロン66繊維に代表されるポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維、およびポリビニルアルコール繊維などの合成繊維を素材としてなるヤーン、コード、不織布、織編物等種々の繊維形態を含むものである。特に汎用的に用いられる上記ポリエステル繊維としては、テレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルからなる繊維が好ましく用いられる。また、繊維のデニール、フィラメント数、断面形状、繊維物性、微細構造や、ポリマー性状(末端基濃度、分子量等)、ポリマー中の添加剤の有無等には、なんら限定を受けるものではない。

【0030】本発明において既に述べた第一処理液である接着剤処理液を繊維に付着せしめるには、ローラーとの接触もしくはノズルからの噴霧による塗布又は溶液への浸漬などの任意の方法を採用することができる。このとき繊維に対する固形分付着量は、0.1～10wt%、好ましくは0.7～7wt%、更に好ましくは0.5～3wt%付着せしめるのが適当である。該繊維に対する固形分付着量を制御するためには、圧接ローラーによる絞り、スクレパー等によるかき落とし、空気吹きつけによる吹き飛ばし、吸引、ピーターによる叩き等の手段を採用してもよい。また付着量を多くするために複数回付着せしめてもよい。

【0031】本発明においては、繊維を第一処理液である接着剤処理液で処理後、50℃以上で該繊維の融点より10℃以上低い温度、好ましくは220～250℃の温度で0.5～5.0分間、さらに好ましくは1～3分間乾燥、熱処理する。乾燥、熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となりやすく、一方温度が高すぎると繊維が溶融、融着したり、著しい強力低下を起こしたりして実用に供し得なくなる。

【0032】このように繊維を処理した後、さらに公知

のレゾルシン・ホルマリン・ラテックス (RFL) を主成分とする接着剤で処理する。さらにこの RFL 接着剤としては、RFL 接着剤と、ブロックダイソシアネート化合物との混合物であることが好ましい。RFL 接着剤は、レゾルシンとホルムアルデヒドとのモル比が $1/0.1 \sim 1/8$ 、好ましくは $1/0.5 \sim 1/5$ 、更に好ましくは $1/1 \sim 1/4$ の範囲で用いられる。レゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスとの配合比率は、ブロックポリイソシアネート化合物の添加割合によって変化するが、固形分重量比で前者：後者は $1:1 \sim 1:15$ 、特に $1:3 \sim 1:12$ の範囲が適当である。ブロックダイソシアネート化合物は、第一処理液である接着用処理液で使ったものと同様の、ポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加化合物である。ブロックポリイソシアネート化合物の添加率は RFL に対して $0.5 \sim 30 \text{ wt} \%$ が好ましい。この第二処理液である RFL を主成分とする接着剤は、総固形分濃度が $1 \sim 30 \text{ wt} \%$ 、特に $5 \sim 20 \text{ wt} \%$ で処理することが好ましい。

【0033】かかる第二処理液の接着剤を繊維へ付着せしめるには、ローラーとの接触もしくはノズルからの噴霧による塗布又は溶液への浸漬などの任意の方法を採用することができる。このとき繊維に対する固形分付着量は、 $0.1 \sim 10 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $0.3 \sim 7 \text{ wt} \%$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ wt} \%$ 付着せしめるのが適当である。該繊維に対する固形分付着量を制御するためには、圧接ローラーによる絞り、スクレパー等によるかき落とし、空気吹きつけによる吹き飛ばし、吸引、ビーターによる叩き等の手段を採用してもよい。また付着量を多くするために複数回付着せしめてもよい。

【0034】本発明においては、繊維を処理剤で処理後、 50°C 以上で繊維の融点より 10°C 以上低い温度、好ましくは $220 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 5.0$ 分間、好ましくは $1 \sim 3$ 分間乾燥、熱処理する。乾燥、熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となりやすく、一方温度が高すぎると繊維が溶融、融着したり、著しい強力低下を起こしたりして実用に供し得なくなる。

【0035】上記の本発明の処理方法により得た繊維は、接着剤付着量が少ないにもかかわらず良好な接着性を有するゴム補強用に最適な繊維材料である。特に第一処理液である接着処理液が繊維を薄く均一に被覆するために、接着剤付着量が少ないにもかかわらず、高温加熱時の耐熱接着性に優れるゴム補強用に最適な繊維材料である。

【0036】

【発明の作用】本発明のゴム・繊維接着用処理液は、処理液の初期の粘度が低いにもかかわらず、乾燥処理によって処理液が濃縮されるに従い、逆に急激に粘度上昇を起こす点に特徴がある。初期の粘度が高いと接着剤成分

が不均一に付着しやすく、その付着斑部分が欠点となり接着力が低下し、特にゴム・繊維間の耐熱接着力が低下する。本発明の接着用処理液は、繊維への初期の付着時には低粘度であるために均一付着が可能となる。さらに繊維コード内部に接着剤成分が浸透すると、接着剤付着量を増加させる必要があるが、本発明の接着用処理液は乾燥するに従い高粘度となるため、繊維コード内部への処理液の浸透が抑えられ、低い接着剤付着量で高い接着力を実現できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。また、文中で用いられる部数は重量部である。尚、実施例中の物性は下記の方法により測定した。

【0038】(1) 剥離接着力、耐熱剥離接着力
処理コードとゴムとの接着力を示すものである。天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムシート表面近くに7本のコードを埋め、 150°C 、30分間、 500 N/cm^2 のプレス圧力で加硫し（剥離接着力）、または 180°C 、20分間、 500 N/cm^2 のプレス圧力で加硫し（耐熱剥離接着力）、次いで、両端のコードを残し5本のコードをゴムシート面に対し 90° の方向へ 200 mm/分 の速度で剥離するのに重した力を $\text{N}/5 \text{ c}$ で示したものである。

【0039】(2) 引抜接着力、耐熱引抜接着力
処理コードとゴムとの剪断接着力を示すものである。コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムブロック中に埋め込み、 150°C 、30分間加硫し（剥離接着力）、または 180°C 、20分間、 500 N/cm^2 のプレス圧力で加硫し（耐熱剥離接着力）、次いでコードをゴムブロックから 200 mm/分 の速度で引き抜き、引き抜きに要した力を $\text{N}/7 \text{ mm}$ で表示したものである。

【0040】(3) 20倍濃度での粘度

ディップ時に使用する接着剤処理液中の増粘剤濃度の20倍に相当する増粘剤水溶液の粘度を測定し、20倍濃度の粘度とした。なお、粘度は 25°C の溶液を B 型粘度計に No. 2 ローターを付け、 60 rpm で回転させて測定した値を用いた。

【0041】[実施例1] ポリアクリル酸ナトリウム（日本触媒製、DL-100、分子量50万）0.2部を予め水19.8部に溶解しておき、40%εカプロラクタムブロックジフェニルメタンジイソシアネート分散液（第一工業製薬製、BN69）80部に添加した。最終的な固体成分濃度は、ポリアクリル酸ナトリウムが0.2wt%、εカプロラクタムブロックジフェニルメタンジイソシアネートが32wt%である。この液を予備配合液とした。

【0042】次にソルビトールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業製、EX611）3.0gを水403g

に溶解した後に、上記εカプロラクタムブロックドジフェニルメタンジイソシアネート分散液である予備配合液31.3g、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーゴムラテックス（濃度40.5%、日本ゼオン製、Nipol2518FS）を61.7g、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル35部配合PVCラテックス（皮膜形成温度160℃）（濃度50%、日信化学工業製、ビニブラン609）29.6gを順じ添加し、総固形分量10.0wt%の配合液を得た。得られた配合液を、ゴム・繊維接着用処理液である第一処理液とした。このときの増粘剤であるポリアクリル酸ナトリウムの濃度は0.01wt%であり、第一処理液の粘度は1.2mPa・sであった。またポリアクリル酸ナトリウムの20倍濃度である0.2wt%水溶液の粘度は、480mPa・sであった。さらにこのゴム・繊維接着用処理液は分散安定性が高く、沈殿物が発生しにくかった。

【0043】レゾルシン／ホルマリン（R／F）のモル比が1／0.6、固形分濃度が65wt%である初期縮合物をアルカリ条件下溶解し9%水溶液とする。この9%レゾルシン・ホルマリン水溶液57部に対し、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーゴムラテックス（濃度40.5%、日本ゼオン製、Nipol2518FS）99部、水104部を添加する。この液にホルマリン3部、40%クレゾールノボラック型芳香族エポキシ化合物分散体（旭チバ製、ECN1400）を24部、33%アセトキシムブロックドジフェニルメタンジイソシアネート分散体（明成化学工業製、DM6011）を12部添加し、48時間熟成した固形分濃度20wt%の溶液をRFL接着剤を主成分とした第二処理液とした。

【0044】固有粘度が0.95のポリエチレンテレフタレートからなる1500デニール／384フィラメントのマルチフィラメントを40T／10cmで下燃りし、これを2本合わせて40T／10cmで上燃して3000デニール／768フィラメントのコードを得た。

【0045】このコードをコンピューターター処理機（CAリッター（株）製、タイヤコード処理機）を用いて、第一処理液に浸漬した後、130℃で2分間乾燥し、引き続き240℃で1分間の熱処理を行ない、続いて第二処理液に浸漬した後に170℃で2分間乾燥し、引き続き240℃で1分間の熱処理の熱処理をした。得られた処理ポリエステルタイヤコードには、処理液の固形分が第一処理液により2.0wt%、第二処理液により1.5wt%付着していた。

【0046】得られた処理コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴム中に埋め込み、150

℃、30分間、または180℃、20分間加硫した。表1にその結果を示す。

【0047】【実施例2】第一処理液用の予備配合液に増粘剤として、DL-100、0.2部用いる替わりにDL-40S（日本触媒製、ポリアクリル酸ナトリウム）を1.0部用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0048】このときの第一処理液中の増粘剤の濃度は0.06wt%であった。表1にその結果を併せて示す。

【0049】【実施例3】実施例1と同じ配合液を用い、接着剤付着量のみを第一処理液固形分が1.0wt%、第二処理液固形分が1.1wt%となるように変更した。表1にその結果を併せて示す。

【0050】【実施例4】第一処理液用の予備配合液に増粘剤として、DL-100、0.2部用いる替わりにDL-100を0.3部用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0051】このときの第一処理剤中の増粘剤の濃度は0.02wt%であった。表1にその結果を併せて示す。

【0052】【実施例5】第一処理剤用の予備配合液に増粘剤として、DL-100、0.2部用いる替わりにDL-40S（日本触媒製、ポリアクリル酸ナトリウム）を2.5部用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0053】このときの第一処理剤中の増粘剤の濃度は0.15wt%であった。表1にその結果を併せて示す。

【0054】【比較例1】第一処理剤用の予備配合液に増粘剤として、DL-100、0.2部用いる替わりにDL-100を0.5部用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0055】このときの第一処理剤中の増粘剤の濃度は0.03wt%であった。表1にその結果を併せて示す。

【0056】【比較例2】実施例1において増粘剤であるポリアクリル酸ナトリウムを添加せずに、実施例1と同様に行った。ちなみにこのときの予備配合液の粘度は18mPa・sであった。表1にその結果を併せて示す。

【0057】【比較例3】実施例3において増粘剤であるポリアクリル酸ナトリウムを添加せずに、実施例1と同様に行った。ちなみにこのときの予備配合液の粘度は18mPa・sであった。表1にその結果を併せて示す。

【0058】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 20 倍濃度での粘度 mPa·s | 480 | 80 | 480 | 750 | 730 | 1500 | — | — |
| 接着剤粘度 mPa·s | 1.5 | 1.2 | 1.4 | 2.1 | 1.7 | 15 | 1.1 | 1.1 |
| 接着剤付着量 (SPU) % | 3.5 | 2.9 | 2.1 | 3.1 | 3.2 | — | 3.1 | 2.1 |
| 引抜接着力 N/7mm | 202 | 198 | 213 | 200 | 210 | — | 175 | 183 |
| 耐熱引抜接着力 N/7mm | 193 | 185 | 186 | 205 | 173 | — | 170 | 163 |
| 剥離接着力 N/5c | 123 | 110 | 111 | 115 | 114 | — | 107 | 103 |
| 耐熱剥離接着力 N/5c | 99 | 82 | 86 | 78 | 72 | — | 60 | 45 |
| 備考 | | | | | | ゲル化 | | |

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、接着剤の分散安定性が高く、低い接着剤付着量でありながら、均一に付着する

ために高い接着性の得られるゴム・繊維接着用処理液が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

D 0 6 M 13/395

D 0 6 M 13/395

15/263

15/263

15/41

15/41

15/55

15/55

15/693

15/693

// D 0 6 M 101:32

101:32

Fターム(参考) 4F212 AA20 AA24 AA45 AB07 AB19

AB28 AH20 VA01 VA06 VA11

VD18

4J040 BA012 BA042 BA102 BA122

BA142 CA012 CA072 CA142

DB052 DB092 DC021 EC011

EC021 EC071 EF281 EF301

EF331 FA092 GA03 GA11

HB17 HB22 LA01 LA02 LA06

MA10 MA12 MA13 NA10 PA30

PB05 PB13

4L033 AA07 AB01 AB03 AC11 BA69

CA18 CA34 CA49 CA68 CA70